

существенно изменяется состав твердых фаз: при  $-10^{\circ}\text{C}$  кристаллизуются лед,  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KVO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KVO}_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ , в то время как при  $10^{\circ}\text{C}$  кристаллизуется лишь безводный КОН и  $\text{KVO}_2\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейшее повышение температуры не оказывает значительного влияния на растворимость твердых компонентов. Тогда как в «натриевой» системе наблюдается иная картина, растворимость компонентов и состав кристаллизующихся фаз меняются на протяжении всего исследованного температурного диапазона  $-10 \div 50^{\circ}\text{C}$ .

Интересной особенностью системы  $\text{KOH}-\text{KVO}_2-\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур  $10 - 50^{\circ}\text{C}$  является примерное постоянство суммарной растворимости при движении вдоль линии ликвидуса справа налево вплоть до  $\approx 35\%$  КОН. Она составляет около  $40 - 45\%$ . Слабая температурная зависимость растворимости также представляет ценность с практической точки зрения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П183).*

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $\text{OH}^-$ - ИОНА НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ БОРОГИДРИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*Чуриков А.В., Запис К.В., Гамаюнова И.М., Храмков В.В.*

Саратовский государственный университет  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, ул. 83

Гидролиз  $\text{BH}_4^-$ -иона является нежелательным процессом в борогидридных топливных элементах (ТЭ) прямого действия, приводя к потере запасенного водорода. В то же время в ТЭ непрямого и смешанного действия контролируемый и регулируемый гидролиз борогидрида является одной из рабочих стадий. Поэтому весьма актуальным является изучение влияния на стабильность борогидрид-иона температуры и pH среды.

В работе проведены исследования гомогенных (жидких) топливных смесей, различающихся концентрацией щелочи. Смеси хранились при фиксированной температуре (набор температур, начиная с  $50^{\circ}\text{C}$  и выше), периодически производился отбор проб анализируемых на содержание борогидрида.

Как показали исследования, стабильность раствора уменьшается с уменьшением щелочности, причем это происходит тем быстрее, чем выше температура. Между самой «медленной» и самой «быстрой» изу-

ченными точками разница в скорости разложения  $\text{BH}_4^-$  в 460 раз! Все зависимости констант скорости гидролиза от щелочности топливных смесей возрастают и при каждой температуре состоят из двух частей: стационарный участок при большой щелочности, где скорость гидролиза не зависит от концентрации  $\text{OH}^-$  и крутой участок при меньшей щелочности, где скорость гидролиза резко возрастает при уменьшении молярности  $\text{OH}^-$  по экспоненциальному закону.

Такое неожиданное влияние щелочности на термохимическую стабильность водных растворов борогидридов установлено нами впервые. Для слабощелочных растворов известен резкий экспоненциальный рост скорости гидролиза борогидрида при уменьшении pH. Для среднещелочных растворов известна более слабая зависимость кинетической константы от концентрации щелочи. Но очень сильно щелочные растворы борогидрида не исследованы на термохимическую стабильность. Теперь можно утверждать, что борогидрид распадается в водном растворе по двум параллельным механизмам (маршрутам), условно назовем их «быстрым» и «медленным». Быстрый маршрут резко (экспоненциально) ускоряется при снижении щелочности, а скорость медленного маршрута от щелочности не зависит. Соответственно, «быстрый» определяет время жизни борогидрида в слабо- и среднещелочных растворах, а «медленный» – в сильнощелочных растворах. Каждый механизм ускоряется с ростом температуры, но по-своему. Общая картина изображается двумя пересекающимися прямыми при этом точка пересечения (переход от одного механизма к другому) передвигается от 3.4М КОН при 50°C до 8.5М КОН при 100°C. Это позволяет предсказать термическую стабильность растворов с пониженной щелочностью, что имеет значение для разработки высокоэнергоемких топлив.

Таким образом, было изучено влияние pH среды на скорость гидролиза борогидрид-иона. Впервые установлено, что зависимость  $k=f(\text{C}_{\text{OH}})$  при каждой температуре состоит из двух частей: интервал высокой щелочности, где скорость гидролиза не зависит от концентрации  $\text{OH}^-$  ионов, и интервал низкой щелочности, где скорость гидролиза резко возрастает при уменьшении концентрации  $\text{OH}^-$  ионов по экспоненциальному закону.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П183).*